

Галишева А.О., Тарасова Н.А., Анимца И.Е.

НОВЫЙ КАТИОНЗАМЕЩЕННЫЙ ОКСИФТОРИД $\text{Ba}_2\text{In}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_{2.95}\text{F}$: СИНТЕЗ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА

Аннотация. Проведен синтез Zn-замещенного оксифторида со структурой Раддлсдена-Поппера $\text{Ba}_2\text{In}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_{2.95}\text{F}$, рентгенографически подтверждена однофазность и установлены параметры решетки. Доказано, что Zn-замещенный оксифторид способен к проявлению протонной проводимости и наблюдается рост значений электропроводности как в сухой, так и во влажной атмосферах относительно исходной матрицы.

Ключевые слова: оксифторид, катионное допирование, ионная проводимость, протонная проводимость.

Abstract. Zn-substituted oxyfluoride with Ruddlesden-Popper structure $\text{Ba}_2\text{In}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_{2.95}\text{F}$ was synthesized, the single-phase behavior was radiographically confirmed, and the lattice parameters were established. It is proved that the Zn-substituted oxyfluoride is capable of exhibiting proton conductivity. There is an increase in the electrical conductivity in both dry and humid atmospheres relative to the original matrix.

Рис. 1. *Keywords:* oxyfluorine, cationic doping, ionic conductivity, proton conductivity.

Введение

Перовскитоподобные оксифториды представляют большой интерес для исследователей в области физикохимии твёрдого тела. Существует ряд работ, посвященных изучению фторсодержащих соединений, обладающих пьезоэлектрическими, диэлектрическими и, даже, сверхпроводниковыми свойствами [1-6]. Кроме того, среди оксифторидов известны материалы, обладающие колоссальным магнитным сопротивлением, а также каталитическими и фотокаталитическими свойствами [7–9]. Однако изучению транспортных свойств оксифторидов на сегодняшний день не уделяется большого внимания.

Среди обширного класса соединений в литературе описан оксифторид $\text{AX}(\text{ABX}_3)$, характеризующихся структурой Раддлсдена-Поппера и относящихся к структурному типу K_2NiF_4 . Данные фазы состоят из двумерных слоев октаэдров толщиной в одну элементарную ячейку, отделенных друг от друга слоями каменной соли. Отличие такой структуры состоит в том, что атомы А находятся в окружении 9 анионов, вместо 12, как в перовските ABO_3 . При этом, атомы В-подрешетки имеют такое же окружение: 6 анионов в виде октаэдра. Одним из примеров подобных соединений является фаза $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{F}$, структуру

которого можно описать как производную от структуры Раддлесдена-Поппера, где половина апикальных анионных позиций вакантна [10] (рис. 1).

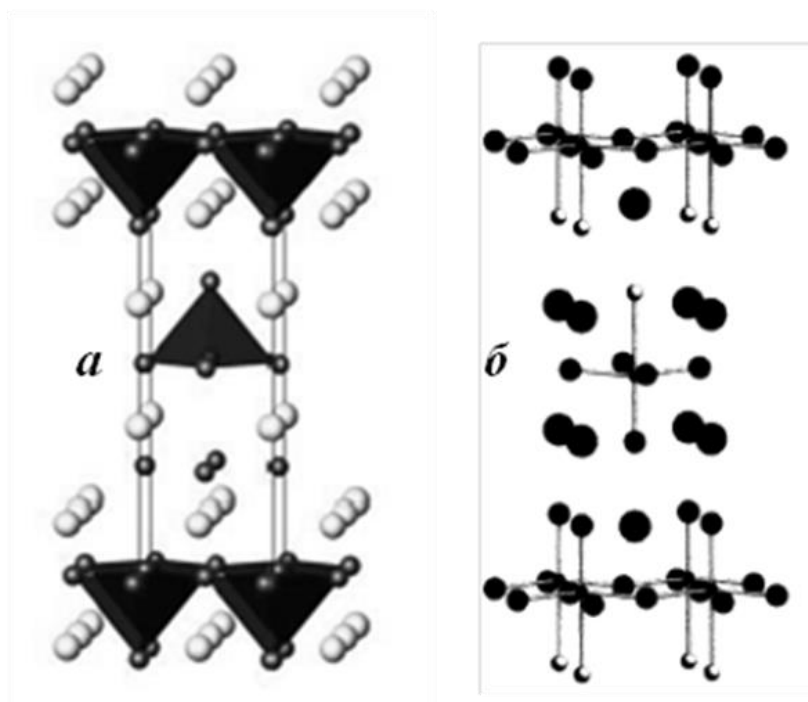


Рисунок 1 – Структура $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{F}$ (а): светлые шары – атомы Ba, темные шары – атомы O/F; (б): большие темные шары – атомы Ba, маленькие темные шары – атомы O, маленькие светлые шары – атомы F [10]

При этом атом В (In) характеризуется координационным числом 5, один из апикальных анионов O^{2-} замещен на фторид-ион F^- , а ионы фтора расположены таким образом, что слои структуры каменной соли BaF чередуются со слоями BaO . Поскольку в данной фазе атом индия имеет пониженное координационное число (по сравнению со структурой перовскита), то принципиально существует возможность восстановить координационный полиэдр до октаэдрического окружения при диссоциативном поглощении паров воды. Соответственно, появление в структуре протонных дефектов может обеспечить формирование протонной проводимости.

Действительно, ранее было доказано, что для оксифторида $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{F}$ в сухой атмосфере при низких температурах ($T < 300^\circ\text{C}$) природа атмосферы (p_{O_2}) практически не влияет на величину проводимости, что позволяет высказать предположение о преимущественно ионном типе проводимости ($\sigma_{\text{общ}} \approx \sigma_{\text{ион}}$). При повышении температуры значения электропроводности в атмосфере азота ($p_{\text{O}_2} = 10^{-5}$ атм) ниже значений, полученных на воздухе ($p_{\text{O}_2} = 0.21$ атм), что, вероятно, говорит о появлении вклада проводимости дырочного типа при

увеличении pO_2 ($\sigma_{\text{общ}} = \sigma_{\text{ион}} + \sigma_{\text{эл}}$). В области температур 300-800°C при пониженных pO_2 с увеличением влажности проводимость увеличивается в среднем на полпорядка величины, что является подтверждением появления вклада протонной проводимости [11]. Хотя для исследуемого соединения не реализуются значимые величины ионной проводимости, данные результаты демонстрируют принципиальную возможность появления протонной проводимости в новых структурах, в частности, в блочных, типа Раддлсдена-Поппера. Поэтому возможен поиск перспективных фаз среди структурных аналогов таких систем.

В настоящем исследовании проведено модифицирование матрицы оксифторида путем акцепторного гетерогенного допирования в In-подрешетке.

Образцы и методика эксперимента

Состав $Ba_2In_{0.9}Zn_{0.1}O_{2.95}F$ был получен методом твердофазного синтеза по представленной реакции из предварительно осушенных $BaCO_3$, In_2O_3 , ZnO и BaF_2 .



Синтез проводили на воздухе при температуре 900°C в течение 24 ч с последующим таблетированием (1050°C, 24 ч).

Рентгеновский анализ проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance в $Cu K\alpha$ -излучении в интервале углов $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$. Расчеты параметров решетки проводили с помощью программы FullProf.

Электропроводность исследуемых фаз изучалась в атмосферах различной влажности. Влажную атмосферу получали барботированием воздуха при комнатной температуре последовательно через дистиллированную воду и насыщенный раствор бромида калия KBr ($p_{H_2O} = 2 \times 10^{-2}$ атм). Сухую атмосферу задавали циркуляцией газа через порошкообразный оксид фосфора P_2O_5 ($p_{H_2O} = 3.5 \times 10^{-5}$ атм). Кроме того, для предотвращения возможной карбонизации керамики проводилось предварительное удаление углекислого газа CO_2 из воздуха, для влажной атмосферы – с помощью 20%-ного раствора $NaOH$, для сухой – с использованием реактива «Аскарит». Влажность газов контролировали измерителем влажности газов ИВГ-1 МК-С.

Изучение электропроводности проводили методом электрохимического импеданса в частотном диапазоне 1 Гц – 1 МГц с амплитудой сигнала 15 мВ с использованием измерителя параметров импеданса Ellins Z-1000P. Все

электрохимические измерения были выполнены в условиях равновесия с T , p_{H_2O} , p_{O_2} . Расчет объемного сопротивления проводили с использованием программного обеспечения Zview software fitting.

Результаты и обсуждение

Методом рентгенофазового анализа (рис.2) было установлено, что образец $Ba_2In_{0.9}Zn_{0.1}O_{2.95}F$ является однофазным и изоструктурен оксифториду Ba_2InO_3F , который характеризуется тетрагональной структурой, параметры решетки $a=b=4.163(3)$ Å, $c=13.949(2)$ Å (пространственная группа $P4/nmm$) [10].

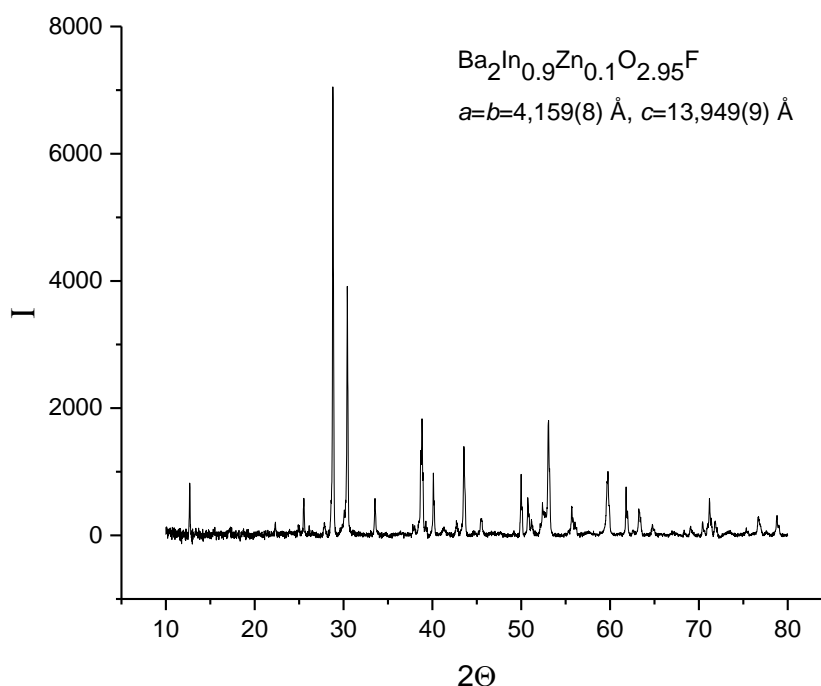


Рисунок 2 – Рентгенограмма образца $Ba_2In_{0.9}Zn_{0.1}O_{2.95}F$

При этом, наблюдается уменьшение значения параметров a и b относительно исходной матрицы. Параметр c практически не меняется. Это является логичным, т.к. радиус ионов Zn меньше радиуса ионов In ($r_{Zn^{2+}} = 0.74$ Å, $r_{In^{3+}} = 0.80$ Å [12]).

Поскольку недопированный оксифторид способствует поглощению молекул воды из газовой фазы и проявлению протонного вклада проводимости в интервале средних температур, значения электропроводности для Zn-замещённого состава были измерены в атмосферах азота и воздуха, а также при варьировании влажности атмосферы.

На рисунке 3 приведены температурные зависимости общей электропроводности для исходного и допированного оксифторидов в атмосферах с контролируемой влажностью.

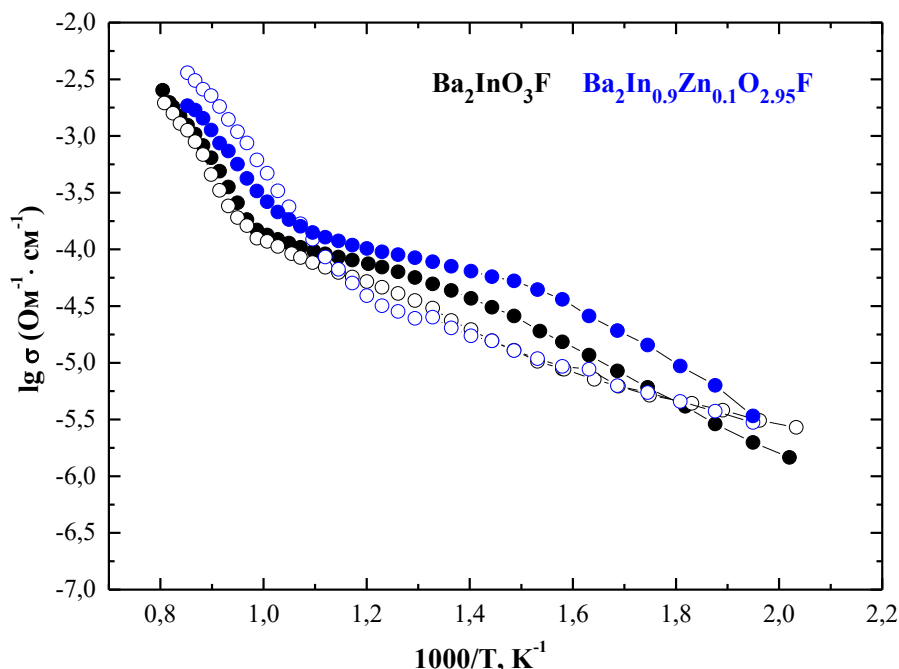


Рисунок 3 – Температурные зависимости общей электропроводности $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{F}$ и $\text{Ba}_2\text{In}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_{2.95}\text{F}$ в атмосфере воздуха (закрытые значки – сухая атмосфера, открытые значки – влажная атмосфера).

Как видно, для $\text{Ba}_2\text{In}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_{2.95}\text{F}$ в интервале температур 300-800°C значения электропроводности значительно увеличиваются в сухой атмосфере относительно влажной. Поскольку исследуемое соединение формально можно рассматривать как фазу с незанятыми кристаллографическими позициями кислорода, то процесс растворения паров воды можно представить известным квазихимическим уравнением:



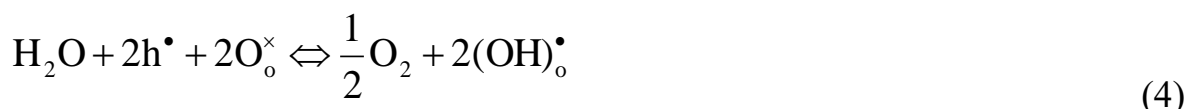
Как показано, кислород от молекулы воды встраивается на место структурной вакансии, а протоны размещаются на регулярных узлах кислорода.

Тем не менее, при высоких температурах проводимость во влажном воздухе ниже, чем в сухом. Это можно объяснить следующим образом, если в области высокой активности кислорода присутствует некоторый вклад дырочных

носителей (сухая атмосфера), появление которых можно описать следующим уравнением:



то во влажной атмосфере концентрация дырок уменьшается в результате взаимодействия оксида с молекулами воды по реакции (2). Суммарный процесс при комбинации равновесий может быть представлен следующим уравнением:



То есть, при наличии электронных дефектов *p*-типа может происходить уменьшение общей проводимости во влажной атмосфере.

В общем случае, Для Zn-замещенного состава наблюдается рост значений электропроводности как в сухой, так и во влажной атмосфере относительно оксифторида Ba_2InO_3F .

Заключение

Таким образом, в работе проведен синтез Zn-замещенного оксифторида $Ba_2In_{0.9}Zn_{0.1}O_{2.95}F$. Рентгенографически подтверждена его однофазность и установлено, что введение ионов Zn^{2+} в подрешетку In приводит к уменьшению параметра ячейки. Показано, что $Ba_2In_{0.9}Zn_{0.1}O_{2.95}F$, как и Ba_2InO_3F , способен к проявлению протонного переноса в атмосфере с повышенным содержанием паров воды. Значения электропроводности для $Ba_2In_{0.9}Zn_{0.1}O_{2.95}F$ выше, чем для исходного оксифторида как в сухой так и во влажной атмосферах.

Библиографический список

1. Superconductivity up to 64 K in the copper oxyfluorides $Sr_{2-x}A_xCuO_2F_{2+\delta}$ ($A = Ca, Ba$) prepared using NH_4F as a fluorinating reagent / P. R. Slater [et al.] // Physica C: Superconductivity. – 1995 – Vol. 241, I. 1/2. – P. 151–157.
2. An improved route to the synthesis of superconducting copper oxyfluorides $Sr_{2-x}A_xCuO_2F_{2+\delta}$ ($A=Ca, Ba$) using transition metal difluorides as fluorinating reagents / P.R. Slater [et al.] // Physica C: Superconductivity. – 1995 – Vol. 253, I. 1/2. – P. 16–22.
3. Superconducting $Sr_{2-x}A_xCuO_2F_{2+\delta}$ ($A=Ca, Ba$): Synthetic Pathways and Associated Structural Rearrangements / M.G. Francesconi [et al.] // Journal of Solid State Chemistry. – 1998 – Vol. 135, I. 1. – P. 17–27.

4. Benziada-Taïbi L. Structural and nonlinear dielectric properties in fluoride containing SrTiO_3 or BaTiO_3 ceramics / L. Benziada-Taïbi, H. Kermoun // *Journal of Fluorine Chemistry*. – 1999 – Vol. 96, I. 1. – P. 25–29.
5. Synthesis of the novel perovskite-type oxyfluoride PbScO_2F under high pressure and high temperature / T. Katsumata [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2008 – Vol. 181, I. 10. – P. 2737–2740.
6. Low-temperature synthesis and structural properties of ferroelectric $\text{K}_3\text{WO}_3\text{F}_3$ elpasolite / V. V. Atuchin [et al.] // *Chemical Physics Letters*. – 2010. – Vol. 493, I. 1/3. – P. 83–86.
7. Controllable solvothermal synthesis and photocatalytic properties of complex (oxy)fluorides K_2TiOF_4 , K_3TiOF_5 , $\text{K}_7\text{Ti}_4\text{O}_4\text{F}_7$ and K_2TiF_6 / J. Sheng [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – Vol. 171, I. 1/3. – P. 279–287.
8. Salem I. Recent Studies on the Catalytic Activity of Titanium, Zirconium, and Hafnium Oxides / I. Salem // *Catalysis reviews-science and engineering*. – 2003. – Vol. 45, I. 2. – P. 205–296.
9. Mechanochemical synthesis of $\text{SrTiO}_{3-2x}\text{F}_x$ with high visible light photocatalytic activities for nitrogen monoxide destruction / J. Wang [et al.] // *Journal of Materials Chemistry*. – 2003 – Vol. 13 – P. 2348–2352.
10. Needs R. L. Synthesis and structure of $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{F}$: oxide/fluoride ordering in a new K_2NiF_4 superstructure / R. L. Needs, M. T. Weller // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. – 1995 – Vol. 3. – P. 353–354.
11. Тарасова Н. А. Синтез, процессы гидратации и электрические свойства оксифторида $\text{Ba}_2\text{InO}_3\text{F}$ / Н. А. Тарасова, И. Е. Анимца // *Электрохимия*. – 2015. – Т. 51, № 5. – С. 467–471.
12. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides / R. D. Shannon // *Acta Crystallographica Section A*. – 1976. – Vol. A32. – P. 751–769.